


COM. US 5,278,264

Process for the preparation of an olefin polymer

Patent Number: US5278264
 Publication date: 1994-01-11
 Inventor(s): ANTBERG MARTIN (DE); SPALECK WALTER (DE); ROHRMANN JUERGEN (DE)
 Applicant(s): HOECHST AG (DE)
 Requested Patent: US5278264
 Application Number: US19920934573 19920824
 Priority Number (s): DE19914128238 19910826
 IPC Classification: C08F2/06; C08F4/64
 EC Classification: C08F10/00+4/64R2B4; C07C45/28+49/67; C07C45/46+49/67; C07C49/67;
 C07F17/00
 Equivalents: AU2125492, AU650776, CA2076775, EP0530647, B1, ES2113392T, JP3389265B2, JP7188316, KR254304, RU2078771, ZA9206402

Abstract

A very effective catalyst system for olefin polymerization consists of a cocatalyst, preferably an

aluminoxane, and a metallocene of the formula (I)  (I) in which, preferably, M1 is Zr, R1 and R2 are alkyl or halogen, R3 to R6 are alkyl, $-(CR_8R_9)_m-R_7-(CR_8R_9)_n-$ is a chain having one or more members, in which R7 can also be a (substituted) hetero atom, and $m+n$ is zero or 1. The catalyst system leads to polymers of variable molecular weight and stereotacticity, depending on the substituents R3 to R6 chosen, at polymerization temperatures which are relevant in industry.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Description

The present invention relates to a process for the preparation of olefin polymers having a narrow molecular weight distribution, variable molecular weight and, in the case of prochiral monomers, a variable microstructure of the chain.

Polyolefins of high molecular weight are of importance in particular for the production of films, sheets or hollow articles, such as, for example, pipes or moldings.

Polyolefins of low molecular weight are of importance for the preparation of additives or lubricants.

Soluble metallocene compounds based on bis(cyclopentadienyl)zirconium-alkyl or halide in combination with oligomeric aluminoxanes are known from the literature. Using these systems, it is possible to polymerize ethylene with a good activity and propylene with a moderate activity. Polyethylene of narrow molecular weight distribution and average molecular weight is obtained, and the polypropylene obtained is atactic and has a very low molecular weight.

Isotactic polypropylene is prepared with the aid of ethylene-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirconium dichloride together with an aluminoxane in a suspension polymerization (cf. EP-A 185 918). The polymer has a narrow molecular weight distribution. A particular disadvantage of this process is, however, that only polymers of very low molecular weight can be prepared at polymerization temperatures which are of industrial interest.

A specific preactivation method for the metallocene with an aluminoxane has also been proposed, this leading to a considerable increase in the activity of the catalyst system and to a significant improvement in the particle morphology of the polymer (cf. DE-OS 37 26 067).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-188318

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/642	M F G			
10/00				

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平4-226230

(22) 出願日 平成4年(1992)8月25日

(31) 優先権主張番号 P 4 1 2 8 2 3 8 : 8

(32) 優先日 1991年8月26日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145
ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル
ト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ウアルター・シユバレック
ドイツ連邦共和国、リーデルバッハ、ズル
ツバッヒエル・ストラーセ、63

(72) 発明者 ユルゲン・ロールマン
ドイツ連邦共和国、ケルクハイム/タウヌ
ス、ハインプファート、5

(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

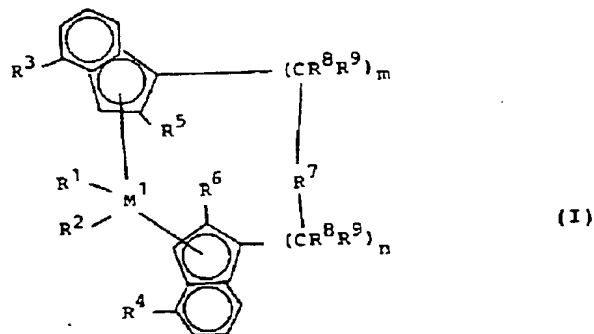
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 助触媒、殊にアルミノキサン、および式 I

【化1】



〔式中、殊にM¹ はZrであり、R¹ およびR² はアル
キルまたはハロゲン原子であり、R³ ~R⁶ はアルキル
であり、- (CR⁸R⁹)_m -R⁷ - (CR⁸R⁹)_n
-が一つ以上の構成員を有する鎖であり、但しR⁷ は
(置換) ヘテロ原子でもよく、そしてm+nは0または
1である。〕で表されるメタロセンとより成る、オレフ

イン重合の為の非常に有効な触媒系。

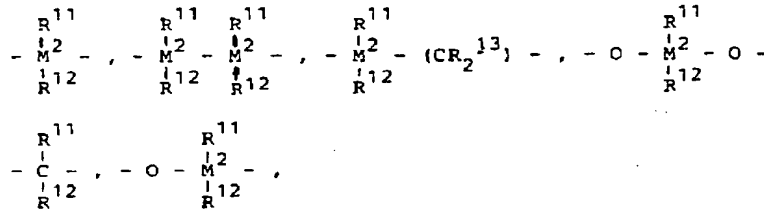
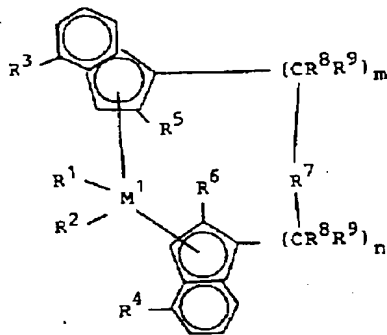
【効果】 この触媒系はR³ ~R⁶ の置換基の選択によ
って、工業的に興味をもてる重合温度において種々の分
子量および立体特異性のポリマーをもたらす。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式 $R^a - CH=CH - R^b$

〔式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子または炭素原子数1～14の炭化水素基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。〕で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で-60～200℃の温度、0.5～100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと助触媒から形成される触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィンポリマーを製造する方法において、メタロセンとして式

【化1】



$=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、または R^{11} または R^{12} は R^8 または R^9 とそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、

M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、

R^8 および R^9 は互いに同じでも異なっているもよく、 R^{11} について記載した意味を有しそして m および n は互

〔式中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIb族の金属であり、

R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、

R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化されているもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR_3^{10}$ 、 $-SiR_3^{10}$ または $-PR_2^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、

R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているもよく、 R^3 および R^4 について記載した意味を有しそして追加的に水素原子でもよく、

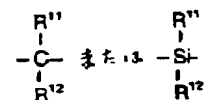
R^7 は

【化2】

いに同じでも異なっているもよく、0、1または2であり、 $m+n$ は0、1または2である。〕で表される化合物を使用することを特徴とする、上記方法。

【請求項2】 式I中、 M^1 はZrであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているもよく、メチル基または塩素原子であり、 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているもよく、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、第三ブチルまたはネオペンチルであり、 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているもよく、メチル基またはエチル基であり、 R^7 は

【化3】



で表される残基でありそして $n+m$ は0または1である請求項1に記載の方法。

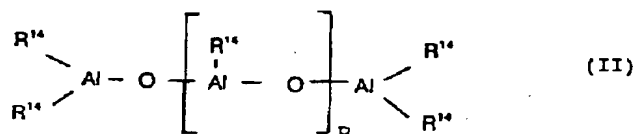
【請求項3】 式I中、置換基 R^1 と R^2 、 R^3 と

3

R⁴、そしてR⁵とR⁶がいずれの場合も同じである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 用いる式Iのメタロセンがrac-ジメチルシリルビスー(1-(2-メチル-4-エチルインデニル))ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリルビスー(1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル))ジルコニウム-ジクロライド、rac-ジメチルシリルビスー(1-(2-メチル-4-第三ブチルインデニル))ジルコニウム-ジクロライド、rac-メチルフェニルシリルビス(1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル))-ジルコニウ

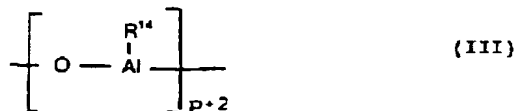
10 【化4】



【式中、R¹⁴は互いに同じでも異なってもよく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基または水素原子でありそしてpは2~50の整数である。】で表される線状の種類および/または式II

I

【化5】



【式中、R¹⁴およびpは上記の意味を有する。】で表される環状の種類のアミノキサンである請求項1~4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 用いる助触媒がメチルアルミノキサンである請求項1~5のいずれか一つに記載の方法

【請求項7】 式Iのメタロセンを重合反応で使用する前に式IIおよび/またはIIIのアミノキサンにて予備活性化する請求項5または6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、狭い分子量分布、変更し得る分子量および、プロキラルなモノマーの場合には、変更可能な鎖微細構造を有するオレフィン-ポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子量のポリオレフィン、フィルム、シートまたは大きな中空製品、例えばパイプ類または成形体の製造に特に重要である。

【0003】低分子量のポリオレフィン、添加物または潤滑剤の製造にとって重要である。文献に、ビスー(シクロペンタジエニル)-ジルコニウム-アルキルまたは-ハロゲン化物を基礎とする可溶性メタロセン化合物がオリゴマーのアミノキサン類と組合せて開示されている。この系を用いて、エチレンを良好な活性にてそして

プロピレンを中位の活性にて重合することができる。狭い分子量分布および平均的分子量のポリエチレンが得られそして得られるポリプロピレンはアタクチックであり非常に低い分子量である。

【0004】アイソタクチック-ポリプロピレンは、エチレンビスー(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ジルコニウム-ジクロライドとアルミノキサンとによって懸濁重合で製造できる(ヨーロッパ特許出願公開第185, 918号明細書参照)。このポリマーは狭い分子量分布を有している。しかしながらこの方法の特別な欠点は、工業系に興味の持てる重合温度では非常に低分子量のポリマーしか製造できない点である。

【0005】メタロセンのアミノキサンでの特別な予備活性化法も提案されており、この方法は触媒系の活性を顕著に増加させそしてポリマーの粒子形態を本質的に改善する(ドイツ特許出願公開第3, 726, 067号明細書)。

【0006】エチレン-ビス-インデニル-ハフニウム-ジクロライドおよびエチレン-ビスー(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1-インデニル)-ハフニウム-ジクロライドおよびメチルアルミノキサンを基礎とする触媒も公知であり、これによって比較的高分子量のポリプロピレンを懸濁重合によって製造できる[J. Am. Chem. Soc. 109 (1987), 6544参照]。しかしながら工業的に適切な重合条件のもとでは、このように製造されるポリマーの粒子形態は不満足でありそして使用する触媒の活性が比較的に低い。高い触媒費用の関係で、これらの系を用いたのでは経済的な重合が不可能である。

【0007】最後に挙げた問題は、原則として、二つの芳香族配位子のブリッジ部に対して2-位にアルキルまたはアリール基を持つ、ブリッジのあるメタロセン触媒系を用いることによって解決される。かかる系はZiegler 91/8925に記載されている。

50

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかいながら、種々の重合の課題の為の特に広範な適用性および工業的および経済的に有利な方法を考える場合には、最後に挙げた触媒系はその性質および性質の組合せに不足がある。特に、以下のことが望まれる：

— 重合を高温、例えば70℃で実施すること；何故ならば、低い重合温度の場合よりも触媒活性が高く且つ重合熱の除去に僅かな冷却媒体しか必要とされない。

— この高い重合温度では分子量調整剤として水素を用いずに種々の分子量のポリオレフィンを製造することを可能とすること（こうして製造されるポリマーは化学的に官能化するのに使用できる不飽和末端基を有している）。

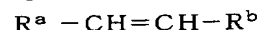
— 立体特異的の重合においてこの高い重合温度で種々の立体規則性の序列長さを造ることを可能とすること；これは、例えばアイソタクチックポリプロピレンの場合には異なる融点および別の異なる性質をもたらす。そして

— >1000 μm の平均粒度のポリマー粉末の形態を得ること；何故ならばかかる粉末は顆粒化せずに直接的に加工装置に導入できる。

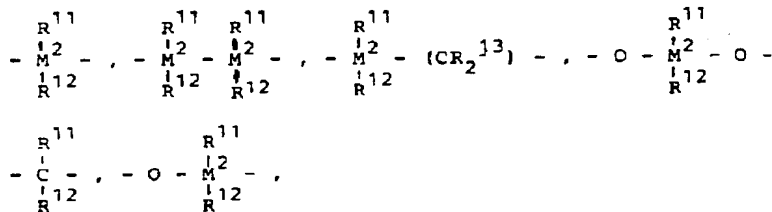
【0009】

【課題を解決するための手段】 この課題は、配位子球体にある種の方法で置換された橋掛けメタロセンを使用し達成できることを見出した。

【0010】 従って本発明は、式



【式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子または炭素原子数1～14の炭化水素基であるかまたは R^a および R^b はそれらが結合する原子と一緒に環を形成し得る。】で表されるオレフィンを溶液状態で、懸濁状態でまたは気相で-60～200℃の温度、0.5～100barの圧力のもとで遷移金属化合物としてのメタロセンと助触媒から形成される触媒の存在下に重合または共重合することによってオレフィン

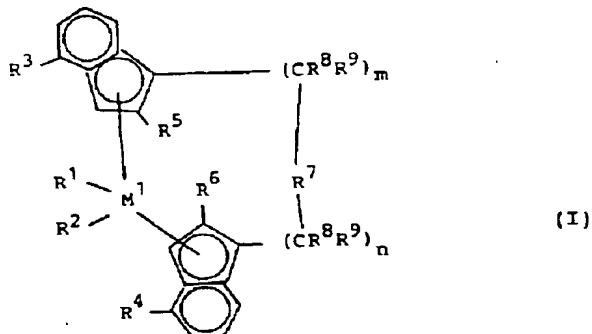


【0014】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のフルオロアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10

ポリマーを製造する方法において、メタロセンとして式 I

【0011】

【化6】



【0012】 【式中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第Vb族の金属であり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数6～10のアリールオキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基またはハロゲン原子であり、 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているもよく、ハロゲン原子、ハロゲン化されているもよい炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基または $-NR_2^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR_3^{10}$ 、 $-SiR_3^{10}$ または $-PR_2^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基または炭素原子数6～10のアリール基であり、 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているもよく、 R^3 および R^4 について記載した意味を有しそして追加的に水素原子でもよく、 R^7 は

【0013】

【化7】

のフルオロアリール基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基または炭素原子数7～40のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、または R^{11} または R^{12} は R^8 また

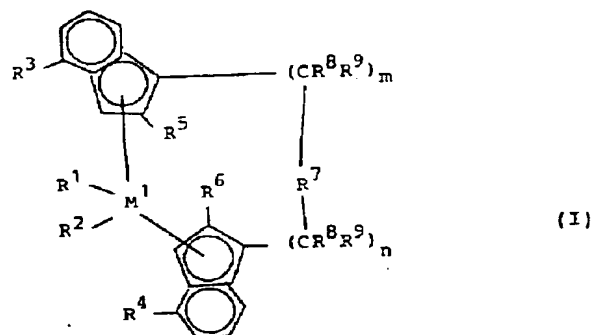
は R^9 とそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫であり、 R^8 および R^9 は互いに同じでも異なっているもよく、 R^{11} について記載した意味を有しそして m および n は互いに同じでも異なっているもよく、0、1または2であり、 $m+n$ は0、1または2である。)で表される化合物を使用することを特徴とする、上記方法に関する。

【0015】アルキル基は直鎖状のまたは枝分かれしたアルキル基である。ハロゲン(ハロゲン化)は弗素原子、塩素原子、臭素原子または沃素原子、特に弗素原子または塩素原子である。

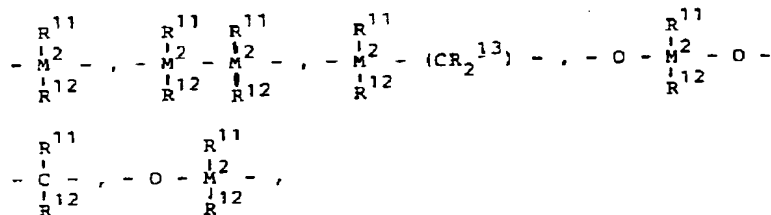
【0016】本発明は更に、上記方法で製造されるポリオレフィンにも関する。本発明の方法の為に使用される触媒は、助触媒および式I

【0017】

【化8】



【0018】で表されるメタロセンより成る。式I中、 M^1 は周期律表の第IVb、第Vbまたは第VIb族の金属であり、例えばチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンまたはタングステン、特にジルコニウム、ハフニウムまたはチタニウムである。



【0024】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、特にメチル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、好ましくは CF_3 基、炭素原子数6~10のアリール基、好ましくは炭素原子数6~8のアリール基、炭素原子数

【0019】 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10、殊に6~8のアリール基、炭素原子数6~10、殊に6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10、殊に2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40、殊に7~10のアリールアルキル基、炭素原子数7~40、殊に7~12のアルキルアリール基、炭素原子数8~40、殊に8~12のアリールアルケニル基またはハロゲン原子、殊に塩素原子である。

【0020】 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているもよく、ハロゲン原子、殊に塩素原子、臭素原子または沃素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、殊に炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基または $-NR_2^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OS$

i_3^{10} 、 $-Si_3^{10}$ または $-PR_2^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子、殊に塩素原子、または炭素原子数1~10のアルキル基、好ましくは炭素原子数1~3のアルキル基、または炭素原子数6~10のアリール基、殊に6~8のアリール基である。

【0021】 R^5 および R^6 は互いに同じでも異なっているもよく、好ましくは同じであり、 R^5 および R^6 は水素原子であってもよいという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有する。 R^5 および R^6 は好ましくは、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~4のアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルまたはトリフルオロメチル、特にメチルおよびエチルである。

【0022】 R^7 は

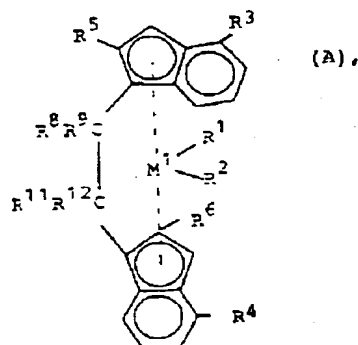
【0023】

【化9】

6~10のフルオロアリール基、好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、好ましくは炭素原子数1~4のアルコキシ基、特にメトキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、好ましくは炭素原子数2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、好ましくは炭素原子数7~10のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基、好ましくは炭素原子数8~12のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキル

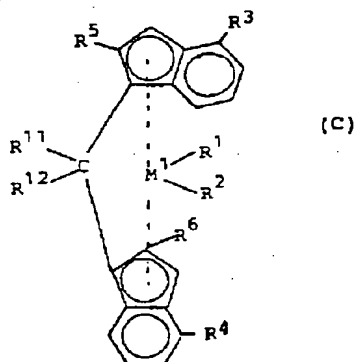
アリール基、好ましくは炭素原子数7~12のアルキルアリール基であるかまたは R^{11} と R^{12} または R^{11} と R^{13} とはそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよく、または、 R^{11} または R^{12} は R^8 または R^9 とそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成って環を形成してもよい。

【0025】 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、特に珪素またはゲルマニウムである。 R^7 は $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であるのが有利で

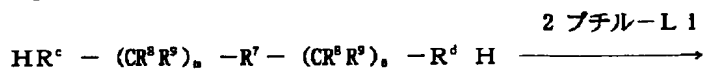
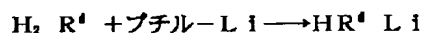
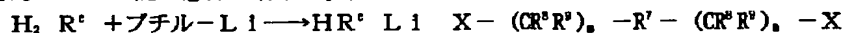


【0029】

【化11】



【0030】〔式中、 M^1 はZrであり、 R^1 および R^2 はメチル基または塩素原子であり； R^3 および R^4 はメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三ブチルまたはネオペンチルであり； R^5 および R^6 はメチルまたはエチル基であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{12} が上記の意味を有する。〕で



【0033】

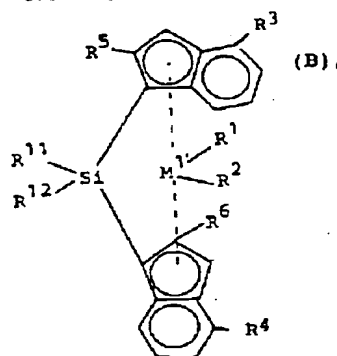
ある。

【0026】 R^8 および R^9 は互いに同じでも異なってもよく、 R^{11} と同じ意味を持つ。 m および n は互いに同じでも異なってもよく、0、1または2、殊に0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、殊に0または1である。

【0027】従って、特に有利なメタロセンは式A、BおよびC

【0028】

【化10】

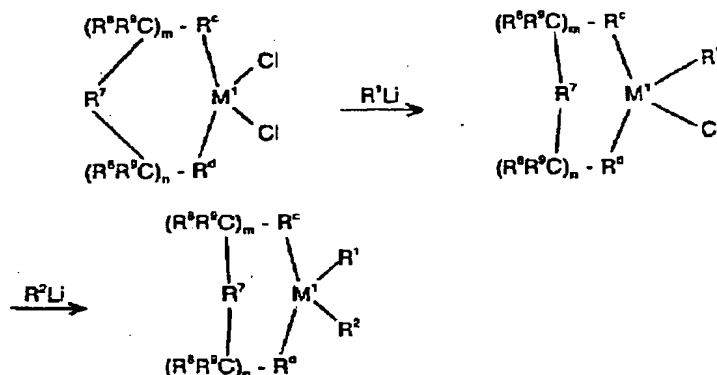


表される化合物であり、中でも実施例に具体的に記載した化合物Iが特に好ましい。

【0031】キラルなメタロセン類は、ラセミ体として、アイソタクチック-ポリ-1-オレフィンの製造に使用される。しかしながら純粋なR型またはS型を使用することも可能である。光学活性ポリマーがそれらの純粋な立体異性体の状態で製造できる。しかしながらメタロセン類のメソ型は、この化合物中に重合活性中心（金属原子）が、該中心金属の所で鏡面对称である為にもはや対掌性でなくそしてそれ故に高アイソタクチック-ポリマーを製造することができないので分離するべきである。もしメソ型を分離しない場合には、アタクチック-ポリマーがアイソタクチック性ポリマーの他に生じる。ある用途——例えば柔軟な成形体——にとっては、このことは全く望ましいことである。

【0032】立体異性体の分離は原則として公知である。上に記載したメタロセンは以下の反応式に従って製造できる：

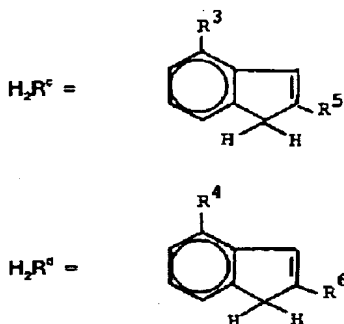
【化12】



【0034】(X= Cl, Br, I, O-トシル基)

【0035】

【化13】



【0036】製造方法は文献から公知である；即ち、Journal of Organometallic Chem. 288 (1985)、第63～67頁、ヨーロッパ特許出願公開第0,320,762号明細書および実施例参照。

【0037】出発物質として用いた2,4-置換インデン類H₂R^cおよびH₂R^dは二つの異なったルートで製造できる。

a) 後記の反応式に示した製法が公知(Synthesis, 1985、1058)であるケトアルデヒドを出発化合物として使用される。

【0038】このケトアルデヒドとシクロペンタジエンとの反応は塩基の存在下に不活性溶剤中で実施する。アルコール、例えばメタノール、エタノールまたは第三ブタノール、特にメタノールを用いるのが特に有利である。

【0039】沢山の化合物が塩基として使用できる。記載できる例にはアルカリ金属—およびアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属—およびアルカリ土類金属アルコール類、例えばナトリウム—メタノラート、ナトリウム—エタノラートおよびカリウム—第三ブタノラート、アミド類、例えばリチウム—ジイソプロピルアミド、またはアミン類がある。ナトリウム—エタノラート、カリウム—第三ブタノラートおよび水酸化カリウムを用いるのが有利である。

【0040】用いる塩基を含む出発化合物のモル比は広い範囲内で変更し得る。ケトアルデヒド：シクロペンタジエン：塩基のモル比は1：(1～1.5)：(2～3)、特に1：1.1：2.5であるのが好ましい。

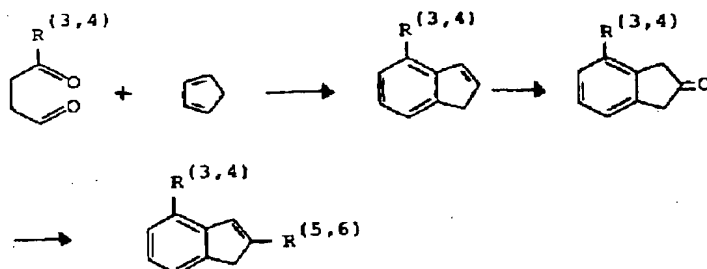
【0041】反応温度は-40℃～100℃、特に0℃～25℃が有利である。反応時間は原則として10分～100時間、特に1時間～30時間の間で変更できる。

【0042】4-位でモノ置換されたインデンを4-位でモノ置換された2-インダノンに一般的操作処方に従って転化した後に(Organic Synthesis, Coll. Vol. V, 1973、第647頁)、2-位の置換基をグリニヤード反応によって導入することができる。続く水の放出が2,4-置換インデン類をもたらす。

【0043】2,4-置換インデン類は二重結合異性体として得られ、このものは相応するメタロセン錯塩の合成に直接的に使用できる。

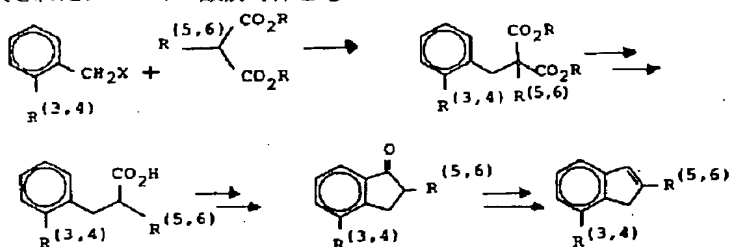
【0044】

【化14】



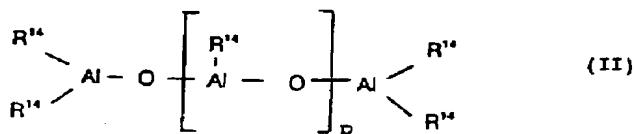
【0045】b) 他の可能な有益な戦略は以下の計画に従って進める：2-位で置換されているベンジル-ハロゲン化物を、文献(J. Org. Chem. 1958, 23, 1437) から公知の方法と同様な方法によって適当に置換されたマロン酸ジエステルと反応させて二置換マロン酸ジエステルに転化する。

【0046】慣用の方法によってジエステルの加水分解および脱炭酸が、二置換されたプロピオン酸誘導体をも



【0049】本発明に従って使用される助触媒は、式II

【0050】

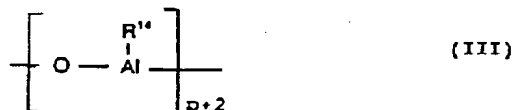


【化16】

【0051】〔式中、R¹⁴は互いに同じでも異なっているもよく、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数6~18のアリール基または水素原子でありそしてpは2~50、殊に10~35の整数である。〕で表される線状の種類および/または式III

【0052】

【化17】



【0053】〔式中、R¹⁴およびpは上記の意味を有する。〕で表される環状の種類のアミノキサンである。基R¹⁴は好ましくは同じであり、メチル、イソブチル、フェニルまたはベンジル、特に好ましくはメチルである。

【0054】基R¹⁴が異なる場合には、メチルと水素原子または場合によってはメチルとイソブチルであるのが好ましく、水素原子またはイソブチルは0.01~40%の量で存在するのが有利である(基R¹⁴の数)。

【0055】アルミノキサンは公知の方法によって色々なルートで製造できる。かゝる方法の一つは、例えばアルミニウム-炭化水素化合物および/またはアルミニウムヒドライド-炭化水素化合物を水(気体、固体、液体または結合した、例えば結晶水)と不活性溶剤(例えばトルエン)中で反応させることより成る。異なるアルキル基R¹⁴を持つアルミノキサンを製造する為には、二種類

たらず。カルボン酸をカルボン酸クロライドに転化した後に2, 4-二置換1-インダノンをもたらし環化を慣用の方法によって実施する。

【0047】公知の方法によるケトンの還元および続く水の放出が2, 4-二置換インデン類をもたらし。

【0048】

【化15】

の異なったアルミニウム-トリアルキル(AlR₃ + AlR'₃)を、所望の組成に依存して、水と反応させる(S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 およびヨーロッパ特許出願公開第302, 424号明細書参照)。

【0056】アルミノキサンIIおよびIIIの正確な構造は知られていない。製造方法の種類に無関係に、全てのアルミノキサン溶液の共通の性質は、遊離状態でまたは付加物として存在する未反応アルミニウム出発化合物の含有量が変化することである。

【0057】メタロセンを重合反応において使用する以前に式IIおよび/または式IIIのアルミノキサンにて予備活性化することができる。このことが、重合活性を著しく向上させそしてポリマーの粒子形態を改善させる。

【0058】遷移金属化合物の予備活性化は溶液状態で実施する。メタロセンは、不活性炭化水素中にアルミノキサンを溶解した溶液に溶解するのが特に有利である。適する不活性炭化水素は、脂肪族炭化水素または芳香族炭化水素である。トルエンを使用するのが有利である。

【0059】溶液中のアルミノキサンの濃度は約1重量%乃至飽和限界までの範囲、殊に5~30重量%の範囲内である(それぞれの重量%は溶液全体を基準とする)。

メタロセンは同じ濃度で使用する事ができる。しかしながら1molのアルミノキサン当たり10⁻⁴~1molの量で使用するのが好ましい。予備活性化時間は5分~60時間、殊に5~60分である。予備活性化は-78~100℃、殊に0~70℃の温度で実施する。

【0060】メタロセンは予備重合してもまたは担体に適用してもよい。予備重合の為には、重合で用いるオレフィン類または重合で用いるオレフィンの1種類を用いるのが有利である。

【0061】適する担体には例えばシリカゲル、アルミナ、固体のアルミノキサンまたは他の無機系担体がある。細かいポリオレフィン粉末も適する担体である。本発明に従って、アルミノキサンの代わりにまたはアルミノキサンの他に式 $R_x NH_{4-x} BR'_4$ 、 $R_x PH_{4-x} BR'_4$ 、 $R_3 CBR'_4$ または BR'_3 の化合物を適する助触媒として使用することができる。これらの式中、 x は1~4、殊に3であり、基 R は互いに同じでも異なっているもよく、好ましくは同じであり、炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数6~18のアリール基であり、または二つの基 R はそれらの結合する原子と一緒に環を形成しそして基 R' は同じであるかまたは異なり、好ましくは同じであり、アルキル、ハロゲン化アルキルまたは弗素で置換されているもよい炭素原子数6~18のアリールである。

【0062】特に R はエチル、プロピル、ブチルまたはフェニルでありそして R' はフェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル、メシチル、キシリルまたはトルイルである(ヨーロッパ特許出願公開第277, 003号明細書、同第277, 004号明細書および同第426, 638号明細書参照)。

【0063】上記の共触媒を用いる場合には、現実の(活性)重合触媒はメタロセンの反応生成物および上記化合物の一種類で構成されている。それ故にこの反応生成物は別の段階で重合反応器の外で適当な溶剤を用いて最初に製造するのが好ましい(実施例VIII参照)。

【0064】原則として、ルイス酸性度の為に中性のメタロセンをカチオンに転化しそしてそれを安定化するあらゆる化合物が、本発明にしたがって助触媒として適している(“不安定な配位”)。更に助触媒またはそれから形成されるアニオンは、生じるメタロセン-カチオンと更に如何なる反応もするべきでない(ヨーロッパ特許出願公開第427, 697号明細書参照)。

【0065】オレフィン中に存在する触媒毒を除く為に、アルミニウム-アルキル、例えば $AlMe_3$ または $AlEt_3$ を用いて精製するのが有利である。この精製は重合系自体において実施してもよいまたはオレフィンを重合系に導入する以前にアルミニウム化合物と接触させ、次いで再び分離する。

【0066】重合または共重合体は公知の様に、溶液状態、懸濁状態または気相中で連続的にまたは不連続的に一段階または多段階で-60~200℃、好ましくは30~80℃の温度で実施する。式 $R^a - CH=CH - R^b$ で表されるオレフィンを重合または共重合する。この式中、 R^a および R^b は互いに同じでも異なっている

もよく、水素原子または炭素原子数1~14のアルキル基である。しかしながら R^a および R^b はそれらが結合するC-原子と一緒に環を形成していてもよい。この種のオレフィンの例には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、ノルボルネンまたはノルボルナジエンがある。プロピレンおよびエチレンを重合するのが特に有利である。

【0067】必要な場合には、水素を分子量調整剤として添加する。重合系の全圧は0.5~100 barである。特に工業的に興味を持たれる5~64 barの圧力範囲内で重合するのが有利である。

【0068】この重合では、メタロセンは、1 dm³の溶剤あるいは1 dm³の反応器容積当たり遷移金属に関して10⁻³~10⁻⁸モル、殊に10⁻⁴~10⁻⁷モルの濃度で使用する。アルミノキサンは、1 dm³の溶剤あるいは1 dm³の反応器容積当たり10⁻⁵~10⁻¹モル、殊に10⁻⁴~10⁻²モルの濃度で使用する。上記の他の助触媒をメタロセンの量と約等モル量使用する。しかしながら原則として更に高濃度も可能である。

【0069】重合を懸濁重合または溶液重合として実施する場合には、チグラー低圧法で慣用される不活性の溶剤を用いる。例えば反応を脂肪族または脂環式炭化水素中で実施する。挙げることのできる溶剤の例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが挙げられる。更に、ガソリン留分または水素化ジゼル油留分も使用できる。トルエンも使用できる。重合を液状のモノマー中で実施するのが有利である。

【0070】もし不活性溶剤を用いる場合には、モノマーを気体または液体として配量供給する。重合時間は、本発明で使用する触媒系が時間の経過と共に重合活性が僅かしか下がらないことが判っているので、所望の通りに選択することができる。

【0071】本発明の方法では、記載したメタロセン触媒系が工業的に興味を持てる30~80℃の温度範囲において、特に60~80℃の温度範囲において狭い分子量分布および粗粒形態並びに色々な分子量および立体特異性を持つポリマーを形成するという事実の特徴がある。個々のポリマー分子量および立体特異性はメタロセンの配位子系の2-および4-位の置換基を適当に選択することによって達成される。もし重合を分子量調整剤としての水素を用いず実施する場合には、ポリマーは不飽和末端基を含有している。

【0072】

【実施例】以下の実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

VN=粘度数 (cm³/g)

M_w=重量平均分子量 [g/mol]; ゲルパーミッシ

オン・クロマトグラフィーを用いて測定する。

M_w / M_n = 分子量分散性; ゲルパーミッション・クロマトグラフィーを用いて測定する。

融点 = DSCで測定した融点 (20℃/分の加熱-冷却速度)

II = ^{13}C -NMR-分光分析法で測定したアイソタクチック指数 (II = mm + 1/2 mr)

mmmm = ^{13}C -NMR-スペクトルにおけるアイソタクチックポリマーの含有量 (%)

BD = ポリマー嵩密度 (g/cm³)

d_{50} = ポリマーの平均粒子径 (μm)

MF I (230/5) = メルトフローインデックス (DIN 53, 735に従って測定; g/10分)

実施例で使用するメタロセン類の合成:

I. メタロセンA: rac-ジメチルシリルビス {1-(2-メチル-4-エチルインデニル)} ジルコニウムジクロライド

I. 1. 4-エチリデン (a 2)

20. 7g (181. 7mmol) の4-オキシカプロアルデヒド (a 1、プロピニルクロライドとアリルクロライドとから製造; Synthesis, (1985) 1058参照) を、10mlの無水メタノールに溶解しそして5mlの無水メタノールに13. 2g (199mmol) のシクロペンタジエンを溶解した溶液を冷却下に添加する。この混合物を、100mlの無水メタノールに51g (454mmol) のカリウム第三ブチラートを溶解した溶液に0℃で35分に亘って滴加し、その間に暗褐色に着色する。この混合物を0℃で2~4時間そして室温で更に2時間攪拌した後に、それを氷の上に注ぎ、pHを6にしそして混合物をメチレンクロライドで抽出処理する。有機相を飽和のNaCl溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理する。この粗生成物を750gのシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。11. 1g (43%) のインデンa 2 (2種の二重結合異性体3:2) がヘキサン/メチレンクロライド (20:1~10:1) を用いて単離できた。

I. 2. 4-エチル-2-インダノン (a 3)

33. 9g (235mmol) の4-エチリデン (a 2) を、141mlの蟻酸 (98~100% 濃度) と33ml (340mmol) のH₂O₂ (35% 濃度) との混合物に氷で冷却しながらゆっくり滴加する (顕著な発熱反応)。次いでこの混合物を室温で更に2. 5時間に亘って攪拌する。生じる黄橙色の懸濁物から水流ポンプ減圧下に過剰の蟻酸を除く。900mlの2N硫酸を、残る黄色の油状物に添加する。水を供給しながら全部で3リットルの水を留去して、生成物を帯黄色の油状物として受器に分離する。蒸留液を飽和炭酸ナトリウム溶液で中和しそしてエーテルで抽出する。エーテル相を硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発させる。22. 4g

(59%) の化合物3 aが白色の固体として得られる。

I. 3. 2-メチル-4-エチリデン (a 4)

140g (420mmol) の3Mエーテル性メチルマグネシウム臭化物溶液を、22. 4g (140mmol) のa 3を500mlのジエチルエーテルに溶解した溶液に室温でAr雰囲気下で1時間に亘って添加する。次いでこの混合物を室温で還流しながら更に2時間攪拌し、そして更に室温で15時間攪拌する。この混合物をHClで酸性にした氷の上に注ぎ、そしてエーテルで抽出処理する。抽出物を硫酸ナトリウムで乾燥した後に、溶剤を留去する。残留する黄色の油状物 (20. 3g) を800mlの分析用品質のトルエンに取り、2. 2g (11. 5mmol) のp-トルエンスルホン酸無水物を添加しそして混合物を45分還流する。冷却した後に溶液を水で数回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥しそして蒸発処理する。残留物を620gのシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。5. 5g (25%) のインデンa 4 (帯黄色の油状物) がヘキサン/メチレンクロライド20:1で溶出できた。未使用の出発物質a 3はヘキサン/エチルアセテート (9:1) で回収することができた。

I. 4. ジメチルシリルビス (2-メチル-4-エチリデン) (a 5)

ヘキサンにn-ブチルリチウムを溶解した2. 5M溶液14ml (34. 8mmol) を、5. 5g (34. 8mmol) のa 4を30mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液にAr保護雰囲気下で0℃でゆっくり添加し、そしてこの混合物を次いで還流下に2時間加熱する。その暗褐色溶液を次に、2. 2g (17. 4mmol) のジメチルジクロロシランを15mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液にゆっくり滴加する。この混合物を還流下に全部で10時間加熱しそして室温で夜通し攪拌し、そして次に氷の上に注ぎそしてジエチルエーテルで抽出処理する。溶剤のストリッピング除去の後に残留する残留物を200gのシリカゲルでクロマトグラフィー処理する。2. 0gの未使用の出発物質a 4はヘキサン/メチレンクロライド (20:1~10:1) で最初に溶出される。これに続いて3. 1gの生成物a 5 (Siを基準として48%、反応した反応成分を基準として75%の収率) が溶出される。この化合物は帯黄色の油状物として得られる (2種の異性体3:1)。

I. 5. rac-ジメチルシリルビス {1-(2-メチル-4-エチルインデニル)} -ジルコニウムジクロライド (A)

ヘキサンにブチルリチウムを溶解した2. 5M溶液10ml (25mmol) を、30mlのジエチルエーテルに3. 1g (8. 3mmol) の配位子系a 5を溶解した溶液にアルゴン雰囲気下で室温にて添加する。オレンジ色の着色が最初に生じ、そして45分後に溶液が濁る。この混合物を夜通し攪拌した後に、10mlのヘキサン

を、今度はベージュ色に着色した懸濁液に添加しそしてその混合物をG3フリットで濾過する。沈殿物を20mlのヘキサンで洗浄しそして油圧式真空ポンプでの減圧下に長時間に亘って乾燥する。実質的に無色のこの粉末を、30mlのメチレンクロライドに1.8g (7.72mmol)のジルコニウム-テトラクロライドを懸濁させた懸濁液に-78℃で迅速に添加する。この混合物を1~2時間に亘って室温に加温しそして、室温で30分攪拌した後に完全に蒸発処理する。残留物を油圧式真空ポンプで乾燥しそして最初に60mlのヘキサンで洗

浄する。次いで生成物を全部で180mlのトルエンで数回抽出処理して分離する。一緒にした抽出物を濃縮しそして-35℃で結晶化させる。この最初のフラクションは純粋なラセミ体の状態で0.76gのジルコノセンAをもたらす(オレンジ色に着色した結晶)。続くフラクションは増加した量のメソ型を含有している。1.78g (43%)の化合物Aが全部単離される。ラセミ体の¹H-NMR (CDCl₃): 6.85~7.55

(m, 6, 芳香族H); 6.80 (s, 2, β-H), 2.72 (q, 4, CH₂), 2.20 (s, 6, CH₃); 1.30 (t, 6, CH₃); 1.27 (s, 6, Si-CH₃)

メソ型の¹H-NMR (CDCl₃): 6.6~7.6 (m, 6, 芳香族H); 6.68 (s, 2, β-H), 2.7 (q, 4, CH₂), 2.48 (s, 6, CH₃); 1.13~1.43 (m, 12, Et-CH₃, Si-CH₃)。

II. メタロセンB: rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)}-ジルコニウム-ジクロライド

II. 1 4-イソプロピルインデン (b2)

5-メチル-4-オキソカプロアルデヒド (b1) をイソブチルクロライドとアリルクロライドとを反応させることによりa1と同様に製造する(I. 1. 参照)。45.6g (356mmol)のb1をシクロペンタジエンおよびカリウム-第三ブチラートと反応させそしてこの混合物をI. 1の説明と同様に後処理する。カラムクロマトグラフィーで黄色の油状物として19.6g (35%)のインデンb2 (2種の二重結合異性体)が得られる。

II. 2. 4-イソプロピル-2-インダノン (b3)

33.8g (213mmol)の化合物b2を酸化しそして生成物を、I. 2の説明と同様に水と一緒に蒸留処理する。22.6g (61%)のインダノンb3が帯黄色固体として得られる。

II. 3. 2-メチル-4-イソプロピルインデン (b4)

11.1g (63.8mmol)のインダノンb3をI. 3の説明と同様に2.5当量のメチル-マグネシウム-臭化物と反応させる。反応時間は室温で17時間で

ある。次いでこの混合物をp-トルエンスルホン酸水合物と一緒に25分還流する。クロマトグラフィー処理で無色の油状物として3.9g (36%)のインデンb4が得られる。

II. 4. ジメチルシリル-ビス (2-メチル-4-イソプロピルインデン) (b5)

3.9g (22.7mmol)のインデンb4をジメチルジクロロシランと反応させそしてこの混合物をI. 4の説明と同様に後処理する。カラムクロマトグラフィー処理で、0.44gの未使用インデンの他に3.0gの生成物b5が黄色の油状物(異性体)として得られる。収率はSiに関しては65%でそして反応した出発物質を基準として73%である。

II. 5. rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-イソプロピルインデニル)}-ジルコニウム-ジクロライド (B)

3.0gの配位子系b5を脱プロトン化しそして20mlのメチレンクロライド中で1当量の四塩化ジルコニウムとI. 5の説明と同様に反応させる。粗生成物を40mlのヘキサンで洗浄した後に、生成物を全部で120mlのトルエンで抽出処理する。トルエン抽出物を油圧式真空ポンプでの減圧下に蒸発処理する。1.7g (46%)のジルコノセンが橙色粉末として得られる。ラセミ体とメソ型とが1:1の比で存在している。ラセミ体を僅かのトルエンまたはトルエン/ヘキサン混合物で再結晶処理することによって純粋な状態で単離することができる。

ラセミ体の¹H-NMR (CDCl₃): 6.7~7.5 (m, 6, 芳香族H); 6.85 (s, 2, β-H), 3.0 (m, 2, i-Pr-CH), 2.23 (s, 6, CH₃); 1.17~1.37 (d, 12, i-Pr-CH₃); 1.27 (s, 6, Si-CH₃)

メソ型の¹H-NMR (CDCl₃): 6.5~7.5 (m, 6, 芳香族H); 6.75 (s, 2, β-H), 3.0 (m, 2, i-Pr-CH), 2.48 (s, 6, CH₃); 1.10~1.45 (m, 18, i-Pr-CH₃, Si-CH₃)。

III. メタロセンC: rac-ジメチルシリル-ビス {1-(2-メチル-4-第三ブチルインデニル)}-ジルコニウム-ジクロライド

II. 1 4-第三ブチルインデン (c2)

5, 5-ジメチル-4-オキソカプロアルデヒド (c1) をピバロイルクロライドとアリルクロライドとを反応させることによりa1と同様に製造する(I. 1. 参照)。41g (195mmol)のc1をシクロペンタジエンおよびカリウム-第三ブチラートと反応させそしてこの混合物をI. 1の説明と同様に後処理する。反応時間は室温で19時間である。カラムクロマトグラフィーで黄色の油状物として3.2g (10%)のイン

デン c 2 (2種の二重結合異性体) が得られる。

III. 2. 4-第三ブチル-2-インダノン (c 3)

8. 5g (49. 4mmol) の化合物 c 2 を酸化し、1. 2の説明と同様に水と一緒に蒸留処理する。反応時間は室温で4時間である。2. 8g (30%) のインダノン c 3 が黄色の結晶の状態で得られる。

III. 3. 2-メチル-4-第三ブチルインデン (c 4)

3. 6g (19mmol) のインダノン c 3 を3. 0当量のメチル-マグネシウム-臭化物と反応させ、この混合物を1. 3の説明と同様に後処理する。反応時間は室温で17時間および還流下で更に4時間である。次いでこの混合物をp-トルエンスルホン酸水和物と一緒に25分還流する。クロマトグラフィー処理で黄色の油状物として1. 2g (33%) のインデン c 4 が得られる。未使用の出発物質はヘキサン/エチルアセテート (9:1) で回収することができる。

III. 4. ジメチルシリル-ビス- (2-メチル-4-第三ブチルインデン) (b 5)

1. 2g (6. 4mmol) のインデン c 4 をジメチルジクロロシランと反応させ、この混合物を1. 4の説明と同様に後処理する。反応時間は還流下で10時間および室温で3日である。カラム-クロマトグラフィー処理で、0. 48g の未使用インデン c 4 の他に0. 40g の生成物 c 5 が黄色の油状物 (異性体) として得られる。収率はSi に関しては29% で、そして反応した出発物質 c 4 を基準として49% である。

III. 5. rac-ジメチルシリル-ビス {1- (2-メチル-4-第三ブチルインデン)} -ジルコニウム-ジクロライド (C)

ヘキサンにn-ブチルリチウムを溶解した2. 5M濃度溶液0. 74ml (1. 86mmol) を、9ml のジエチルエーテル中で0. 40g (0. 93mmol) の配位子系 c 5 にAr 雰囲気下で添加する。この混合物を夜通し攪拌した後に、オレンジ色の溶液を完全に蒸発処理する。残留物を長時間に亘って油圧式真空ポンプでの減圧下に乾燥し、そして5ml のメチレンクロライドに225mg (0. 96mmol) の四塩化ジルコニウムを懸濁させた懸濁液に迅速に-78℃で添加する。この混合物を0℃で2時間および室温で30分攪拌し、そして完全に蒸発処理する。生成物を全部で8ml のトルエンで抽出処理する。トルエンをストリップ除去した後に、210mg (37%) のジルコノセンがオレンジ色の粉末として得られる。ラセミ体とメソ型との比は1:1 である。純粋なラセミ型はトルエン/ヘキサンで再結晶処理することによって単離できる。

ラセミ体の ¹H-NMR (CDCl₃) : 6. 8~7. 5 (m, 6, 芳香族H) ; 6. 92 (s, 2, β-H) 、2. 27 (s, 6, CH₃) ; 1. 22~1. 4

1 (m, 24, 第三ブチル, Si-CH₃) 。

メソ型の ¹H-NMR (CDCl₃) : 6. 7~7. 6 (m, 6, 芳香族H) ; 6. 7 (s, 2, β-H) 、2. 50 (s, 6, CH₃) ; 1. 1~1. 5 (m, 24, 第三ブチル, Si-CH₃) 。

IV. メタロセンD: rac-メチルフェニルシリル-ビス {1- (2-メチル-4-イソプロピルインデン)} -ジルコニウム-ジクロライド

IV. 1. メチルフェニルシリル-ビス- (2-メチル-4-イソプロピルインデン) (d 5)

ヘキサンにブチルリチウムを溶解した2. 5M濃度溶液4. 8ml を、40ml のテトラヒドロフランに2. 0g (11. 8mmol) の2-メチル-4-イソプロピリデン b 4 (II. 3. 参照) を溶解した溶液にアルゴン雰囲気下で0℃で添加し、そしてこの混合物を還流しながら90分加熱する。この赤色溶液を、15ml のテトラヒドロフランに1. 12g (5. 9mmol) のメチルフェニルジクロロシランを溶解した溶液に添加し、そしてこの混合物を還流しながら7時間加熱する。これを氷の上に注ぎ、そしてエーテルで抽出処理する。エーテル相を硫酸ナトリウムで乾燥し、そして減圧下に蒸発処理する。残留する残留物を200g のシリカゲル60でクロマトグラフィー処理する。0. 57g の未使用のインデン b 4 を、ヘキサン/メチレンクロライド (10:1) 移動相混合物を用いて最初に回収する。1. 2g の生成物 d 5 を次いでヘキサン/メチレンクロライド (10:2) を用いて回収する。収率はSi に関しては44% で、そして反応したインデン b 4 を基準として61% である。

IV. 2: rac-メチルフェニルシリル-ビス {1- (2-メチル-4-イソプロピルインデン)} -ジルコニウム-ジクロライド (D)

ヘキサンにブチルリチウムを溶解した2. 5M溶液3. 3ml (8. 3mmol) を、20ml のジエチルエーテルに1. 28g (2. 76mmol) の配位子系 d 5 を溶解した溶液にアルゴン雰囲気下で室温でゆっくり添加し、そしてこの混合物を夜通し攪拌する。オレンジ色に着色した溶液を完全に蒸発処理し、油圧式真空ポンプでの減圧下に長時間に亘って乾燥し、そして全部で20ml のヘキサンで洗浄する。残留物を油圧式真空ポンプでの減圧下に40℃で長時間に亘って乾燥し、そして粉末化する。この黄色の粉末を、15ml のメチレンクロライドに0. 62g (2. 66mmol) のジルコニウム-テトラクロライドを懸濁させた懸濁液に-78℃で添加する。この混合物を1時間に亘って0℃に加熱し、そして更に2時間に亘って室温で攪拌する。この赤褐色の懸濁物を完全に蒸発処理し、そして残留物を油圧式真空ポンプで乾燥する。1. 05g (63%) のジルコノセンをトルエンで抽出する (オレンジ色の粉末)。1のラセミ体と2のメソ型とが2:1:1の割合で粗生成物中に存在する。ラセミ体をトルエン/ヘキサンで再結晶処理するこ

とによって分離する。

異性体混合物の $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) : 6.4~8.2 (m, 芳香族H、 $\beta\text{-H}$) ; 3.1 (br, $i\text{-Pr-CH}$)、2.55 (s, CH_3)、2.33 (s, CH_3) ; 2.22 (s, CH_3) ; 1.95 (s, CH_3) ; 1.13~1.47 (m, $i\text{-Pr-CH}_3$ 、 Si-CH_3)。

V. メタロセンE : $\text{rac-ジメチルシリルビス}\{1-(2\text{-エチル-4-メチルインデニル})\}$ ジルコニウムジクロライド

V. 1. 2-(2-メチルベンジル)-酪酸 (e1) 14.2g (0.62mol) のナトリウムを250mlのエタノールに溶解しそして118.4g (0.63mol) のジエチル-エチルマロナートを添加する。118.5g (0.64mol) の2-メチルベンジル-臭化物を、混合物が静かに沸騰するように滴加する。次いでこの混合物を還流しながら4時間加熱する。この懸濁物を水中に注ぎ込みそしてエーテルで抽出処理しそして一緒にした有機相を MgSO_4 で乾燥する。溶剤を減圧下に除きそして得られる粗生成物(187g)を次いで更に精製することなしに反応させる。

【0073】加水分解の為に、生成物を、335mlのエタノールおよび170mlの H_2O 中で139gの KOH の存在下に還流しながら15時間に亘って加熱する。溶剤混合物を減圧下にストリッピング除去し、そして残留物に濃厚な塩酸を添加してpH値を冷却下に1にする。この混合物をエーテルで3回抽出処理しそして一緒にした有機相を NaCl 飽和水溶液で洗浄しそして MgSO_4 で乾燥する。溶剤を除きそして残留物を脱炭酸の為に170℃に加熱し、その間に生成物e1が留出される(140~145℃/0.1mmHg)。

収量: 96.0g (81%)。

V. 2. 2-(2-メチルベンジル)-ブチリルクロライド (e2)

96g (0.5mol) の2-(o -キシリル)-酪酸 (e1) を、89g (0.75mol) の SOCl_2 と一緒にゆっくり加熱しそしてこの混合物を、ガスの発生が終了するまで(1時間)還流する。過剰のチオニルクロライドを留去しそして残りを減圧下に何れの場合にも50mlのトルエンで3回の抽出処理により除く。粗生成物は蒸留によって精製する(103℃/1mmHg)。

収量: 101.7g (96%、0.48mol)。

V. 3. 2-エチル-4-メチル-1-インダノン (e3)

101.7g (0.48mol) の2-(2-メチルベンジル)-ブチリルクロライド (e2) を、600mlのトルエン中で191g (1.43mol) の AlCl_3 に滴加しそしてこの混合物を約3.5時間の間に80℃に加熱する。この反応混合物を1リットルの氷/濃

HCl に注ぎそして相分離させる。水性相をそれぞれ250mlのトルエンで4回抽出処理し、そして一緒にした有機相を飽和の NaHCO_3 水溶液および NaCl 容積で洗浄しそして MgSO_4 で乾燥する。溶剤を減圧下に除きそして残留物を蒸発させる(78℃/0.2mmHg)。

収量: 81g (97%、0.464mol)。

V. 4. 2-エチル-4-メチル-インデン (e4)

11.1g (294mmol) の NaBH_4 を、210mlのテトラヒドロフラン/メタノール(2:1)中で34.1g (196mmol) の2-エチル-4-メチル-1-インダノン (e3) に回分的に添加し、そしてこの混合物を室温で15時間攪拌する。この反応混合物を氷の上に注ぎ、そして濃 HCl を添加してpH値を1にする。エーテルで抽出処理した後に、一緒にした有機相を NaHCO_3 の飽和水溶液および NaCl 溶液で洗浄しそして MgSO_4 で乾燥する。溶剤を減圧下に除いた残留物(36.2g)を続く脱離反応の為に更に直接的に反応させる。

【0074】未精製の2-エチル-4-メチル-1-インダノールを蒸気浴において、0.75gの p -トルエンスルホン酸-水和物の存在下に700mlのトルエン中で2時間に亘って処理する。溶剤混合物を減圧下に除き、残留物をエーテルに取り、そしてこの混合物を飽和 NaHCO_3 溶液および NaCl 溶液で洗浄しそして MgSO_4 で乾燥する。溶剤を減圧下に除きそして残留物を蒸留する(62℃/0.2mmHg)。

収量: 25.7g (83%、162mmol)。

V. 5. ジメチルシリルビス(2-エチル-4-メチルインデン) (e5)

ヘキサンに BuLi を溶解した2.5M溶液26.2ml (65.6mmol) を、10.4g (65.5mmol) の2-エチル-4-メチル-インデン (e4) に50mlの無水テトラヒドロフラン中で滴加しそして50℃で2時間攪拌を継続する。この期間の間に、3.95mlの Me_2SiCl_2 を最初に50mlの無水テトラヒドロフラン中に導入しそして次いで Li 塩を8時間の間に滴加する。この混合物を15時間攪拌し、溶剤を減圧下に除きそして残留物を n -ペンタンに懸濁させそして再び濾過する。溶剤混合物を除いた後に、生成物をシリカゲルでクロマトグラフィー処理により精製する(n -ヘキサン: CH_2Cl_2 =9:1)。

収量: 15.1g (63%、41mmol)。

V. 6. $\text{rac-ジメチルシリルビス}\{1-(2\text{-エチル-4-メチルインデニル})\}$ -ジルコニウムジクロライド (E)

n -ヘキサンに BuLi を溶解した2.5M溶液7.66ml (19.16mmol) を、50mlのテトラヒドロフラン中で3.57g (9.58mmol) の $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-4-Me-Ind})_2$ に室温で滴加

し、そしてこの混合物を50℃で更に3時間加熱する。これを蒸発させて乾燥し、そして残留物をn-ペンタンに懸濁させ、濾過しそして乾燥する。2.23g (9.58mmol)の $ZrCl_4$ を150mlの CH_2Cl_2 に懸濁させそしてこの懸濁物を-78℃に冷却する。ニリチウム塩を添加しそしてこの混合物を-20℃で3時間に亘って攪拌しそして夜通しの間に室温にする。混合物を濾過しそして溶剤を除く。トルエン/n-ヘキサン(25:1)での結晶処理で0.18gのオレンジ色の結晶(メソ/ラセミ5:1)が得られる。母液をその1/4の体積に濃縮しそして-38℃で結晶化し、更に0.1gの錯塩混合物を得る。母液を蒸発処理して乾燥し、そして残留物をn-ヘキサンに懸濁させ、濾過しそして乾燥する。Eの純粋なラセミ体がオレンジ色に着色した粉末として得られる。

VI. メタロセンF: rac-ジメチルシリルビス{1-(2,4-ジメチルーインデニル)}ジルコニウム-ジクロライド

VI. 1. メチル(±)-2-メチル-3-ヒドロキシ-3-(2-トリル)プロピオナート(f1) 20
150mlのトルエンおよび50mlの Et_2O の中の42g (645mmol)のZnを80~85℃に加熱し、そして51.6g (430mmol)の2-トリルアルデヒドおよび62ml (557mmol)のプロモ-2-メチル-マロンジエチルエステルとの混合物を滴加する。5%のマロナートの添加後に、加熱手段を除きそして I_2 結晶を添加する。激しい泡立ちの後に、次いで残留物を80~85℃で80分の間に滴加しそしてその混合物を85℃で2時間攪拌しそして夜通し放置する。

【0075】200gの氷/30mlの H_2SO_4 を混合しそして反応混合物に注ぎ込む。エーテルでの抽出処理および $NaHCO_3$ 溶液および $NaCl$ での有機相の洗浄の後に、生成物を乾燥しそして蒸留処理する(101℃/1mmHg)。

収量: 86g (96%)

VI. 2. メチル(±)-2-メチル-3-(2-トリル)プロピオナート(f2)

132ml (826mmol)の $HSiEt_3$ を、800mlの CH_2Cl_2 中で86g (413mmol)のβ-ヒドロキシエステルf1に添加する。102ml (826mmol)の BF_3 -エーテルを-5~-10℃で5~10分の間に回分的に添加する。室温で20時間の後に、この混合物を後処理する。220mlの $NaHCO_3$ (pH3)での加水分解の後に、混合物をエーテルで抽出処理し、そして有機相を分離し、 $NaCl$ 溶液で洗浄し、乾燥しそして蒸留処理する(120℃/1mmHg)。

収量: 58.9g (74.1%)

VI. 3. (±)-2-メチル-3-(2-トリル)

-プロピオン酸(f3)

38.45g (200mmol)のエステルf2、850mlの5%濃度 $NaOH$ および850mlの $MeOH$ を4.5時間還流し、 $MeOH$ を留去し、生成物を酸性にし、そしてエーテル抽出物を $MgSO_4$ で乾燥しそして蒸留処理する(107~109℃/高減圧)。

収量: 31.8g (89%)

VI. 4. (±)-2-メチル-3-(2-トリル)プロピオニルクロライド(f4)

16.04g (90mmol)の酸f3を、19.6g (270mmol)の $SOCl_2$ と一緒に80℃にゆっくり加熱しそしてガスの発生が終了するまでこの温度に維持する。 $SOCl_2$ を除く為に、生成物をトルエンと一緒に数回蒸発処理する。

収量: 17.7g (粗)

VI. 5. (±)-2,4-ジメチルインダノン(f5)

36g (270mmol)の $AlCl_3$ を、50mlのトルエン中で17.7g (90mmol)の酸クロライドf4に、20分に亘って添加しそしてこの混合物を80℃で4時間攪拌する。これを氷/ HCl に注ぎ、トルエンで抽出処理し、 H_2O 、 $NaHCO_3$ 溶液および $NaCl$ 溶液で洗浄し、乾燥しそして蒸留する(109℃/1mmHg)かまたはクロマトグラフィー処理する(n-ヘキサン/エチルアセテート6:1, $r_F=0.44$)。

収量: 13.75g (95.4%)

【0076】段階VI.1.~VI.5.はSynth. Comm.、20(1990)1387~97にあるのと同様に実施する。

VI. 6. (±)-2,4-ジメチルインダノール(f6)

3.55g (93.9mmol)の $NaBH_4$ を、150mlのテトラヒドロフラン/メタノール(2:1)中で10.03g (62.6mmol)のケトンf5に回分的に0℃で1時間に亘って添加する。この混合物を0℃で2時間および次いで室温で夜通し攪拌する。これを氷/ HCl に注ぎ、pH値を1とし、相界面に沈殿する硼酸(?)を濾去し、混合物を Et_2O で抽出処理しそして抽出物を $NaHCO_3$ 溶液および $NaCl$ 溶液で洗浄しそして油圧式真空ポンプを用いて乾燥する。

収量: 10.24g

VI. 7. 2,4-ジメチルインデン(f7)

10.24g (62mmol)のインダノールf6をトルエンに溶解しそして20mgのp-トリルスルホン酸水和物を添加する。この混合物を蒸気浴中に2.5時間放置し、若干の水を添加し、有機相を蒸発させそして残留物を蒸留する(133℃/10mmHg)。

収量: 8.63g (95%)

VI. 8. (±)-ジメチルシリルビス-(2,4-

ジメチルインデン) (f8)

37. 4mlの1.6M濃度(59.8mmol)のn-BuLi/n-ヘキサン-溶液を100mlのEt₂O中で8.63g(59.8mmol)の配位子f7に滴加しそしてこの混合物を数時間40℃で攪拌する。Li塩を、30mlのEt₂O中で3.86ml(29.9mmol)のMe₂SiCl₂にゆっくり滴加しそしてこの混合物を2時間攪拌する。濾過後に、濾液を蒸発処理しそして残留物をクロマトグラフィー処理する(n-ヘキサン:CH₂Cl₂=9:1, r_F=0.29)。生成物フラクションを一緒にしそしてMeOHで再結晶処理する。

収量: 1.25g(12%)。

VI. 9. rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2,4-ジメチルインデニル)}-ジルコニウム-ジクロライド(F)

1.25g(3.63mmol)のキレート配位子8fを20mlのテトラヒドロフランに溶解し、2.9mlの2.5M濃度(7.26mmol)n-BuLi/n-ヘキサン-溶液を滴加しそしてこの混合物をブタンの発生が終了するまで-40℃で2時間攪拌する。

【0077】0.85g(3.63mmol)のZrCl₄を30mlのCH₂Cl₂中に懸濁させる。ニリチウム塩を-78℃で添加した後に、混合物を室温にゆっくり加温し、夜通し放置しそして濾過する。濾液を減圧下に蒸発処理する。錯塩がラセミ体とメソ型との1:1の混合比の混合物(オレンジ色に着色した粉末)として得られる。純粋なラセミ体がトルエンでの再結晶処理によって分離できる。純収率15%。

ラセミ体の¹H-NMR(CDCl₃): 6.8~7.5(m、6、芳香族H); 6.82(s、2、β-H); 2.3(s、6、CH₃); 2.1(s、6、CH₃); 1.30(s、6、Si-CH₃)。

VII. メタロセンG: rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-エチルインデニル)}-ジルコニウム-ジメチル

1.3cm³の1.6M濃度エーテル性MeLi溶液(2.08mmol)を、40cm³のEt₂O中で0.26gのメタロセンAに-50℃で滴加し、そしてこの混合物を-10℃で2時間攪拌する。溶剤をn-ペンタンと交換した後に、混合物を室温で更に1.5時間攪拌しそして残留物を濾過しそして減圧下に昇華させる。元素分析補正して0.15gの昇華物が得られた。

VIII. メタロセンGと[Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]との反応

表1

実施例	メタロセン 種類	量 [mg]	重合温度 [℃]	ポリマー収量 [kg]
2	B	3.1	60	0.82

0.15gのメタロセンGを25cm³のトルエン中で0.17gの[Bu₃NH][B(C₆H₅)₄]に0℃で添加する。この混合物を攪拌しながら50℃に加熱し、そしてこの温度で10分間攪拌する。濃く着色したこの混合物を蒸発処理して乾燥する。反応混合物の一部を重合に使用する(Bu=ブチル)。

【0078】略字: Me=メチル、Et=エチル、Bu=ブチル、Ind=インデニル。

重合例:

実施例1

乾燥した16dm³反応器を窒素でフラッシュ洗浄しそして10dm³の液状プロピレンを導入する。

【0079】次いで、30cm³のメチルアルミノキサンのトルエン溶液(45mmolのAlに相当する、平均オリゴマー度n=16)を添加しそしてこの混合物を30℃で15分攪拌する。

【0080】これと平行して、3.3mg(0.006mmol)のメタロセンBを、20cm³のメチルアルミノキサンのトルエン溶液(=30mmolのAl)に溶解しそして15分放置することによって予備活性化する。

【0081】この溶液を次に反応器に導入しそして熱の供給によって70℃の重合温度に加熱(4℃/分)しそして重合系を冷却によって1時間の間70℃に維持する。20mlのイソプロパノールの添加によって重合を中止する。過剰のモノマーをストリッピング除去し、ポリマーを減圧下に乾燥する。1.44のポリプロピレンが得られる。

【0082】従って触媒活性は436kg(PP)/g(メタロセン)×時間である。

VN=168cm³/g; 融点=149.6℃; II=95%; mmmm=88.6%; BD=0.30g/cm³; d₅₀=2600μm; M_w=1.8×10⁵g/mol; M_w/M_n=2.2。

【0083】実施例2~11

操作はいずれの場合も実施例1と同様であるが、以下のパラメーターを変更した:

- メタロセンの種類および
- メタロセンの量 (mg)
- 重合温度

これらの重合パラメータを変更しそしてポリマー収量を表1に示しそしてポリマーについて測定された値を表2に示す。

【0084】

29				30
3	B	6.4	50	1.30
4	D	10.1	30	0.75
5	A	4.4	70	1.10
6	A	6.3	50	0.55
7	A	6.1	30	0.25
8	E	3.0	70	0.50
9	E	2.7	50	0.26
10	F	3.0	70	0.72
11	F	10.3	50	0.96

表2

実施例	VN [cm ³ /g]	融点 [°C]	II [%]	mm [%]	BD [g/cm ³]	d ₅₀ μm	M _w [g/mol]	M _w /M _n
2	259	151.7	未測定	未測定	0.25	2500	未測定	未測定
3	354	152.4	97.9	91.6	0.24	600	4.6 × 10 ⁵	2.2
4	409	152.7	未測定	未測定	未測定	未測定	5.6 × 10 ⁵	2.4
5	131	145.1	96.0	88.0	0.35	2000	1.3 × 10 ⁵	2.1
6	215	150.1	未測定	未測定	0.15	3000	未測定	未測定
7	352	151.3	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
8	110	148.8	96.5	92.8	0.25	3500	1.2 × 10 ⁵	2.1
9	215	151.9	96.1	88.0	未測定	未測定	2.6 × 10 ⁵	2.3
10	123	146.0	94.9	87.0	未測定	未測定	1.2 × 10 ⁵	2.3
11	216	152.5	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定

実施例12

実施例1を繰り返すが、反応器にメタロセンを添加した直後に、0.3 barの水素も反応器に強制導入する。

1.00 kgのポリマーが得られる。

【0085】VN=76 cm³/g、融点=148.9 °C、BD=0.20 g/cm³、d₅₀=1800 μm、30 M_w=6.2 × 10⁴ g/mol、M_w/M_n=2.8。

実施例13

乾燥した16 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄しそして10 dm³ の液状プロピレンを導入する。

【0086】次いで実施例VIIIに従う2.5 cm³ の反応混合物(15 mgのメタロセンGに相当する)を20 cm³ のトルエンに溶解しそしてこの溶液を周囲温度において反応器に導入する。反応器を熱の供給によって70 °Cの重合温度に加熱し(4 °C/分)そして重合系を冷却によって70 °Cに1時間維持する。重合は20 mlのイソプロパノールの添加によって中止する。過剰のモノマーをストリッピング除去しそしてポリマーを真空乾燥する。0.8 kgのポリプロピレンが得られる。

【0087】VN=120 cm³/g、沸点=144.8 °C。

実施例14

乾燥した70 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄しそして40 dm³ の液状プロピレンを導入する。

【0088】次に、180 cm³ のメチルアルミノキサ 50

ンのトルエン溶液(270 mmolのAlに相当する、平均オリゴマー度n=16)を添加し、そしてこの混合物を30 °Cで15分攪拌する。次いで35 gのエチレンを配量供給する。これに平行して10.9 gのメタロセンAを20 cm³ のメチルアルミノキサンのトルエン溶液(30 mmolのAl)に溶解しそして15分放置することによって予備活性化する。

【0089】次いでこの溶液を反応器に導入しそして反応器を熱の供給によって10分の間に50 °Cの重合温度に加熱しそして攪拌しながらこの温度を4時間維持する。この4時間の間に、更に85 gのエチレンを連続的に配量供給する。次に20 mlのイソプロパノールの添加によって重合を中止し、過剰のモノマーをストリッピング除去しそしてポリマーを真空乾燥する。3.0重量%のエチレン含有量のランダムなプロピレン/エチレン-コポリマー3.5 kgが得られる。

【0090】VN=226 cm³/g、M_w=2.3 × 10⁵ g/mol、M_w/M_n=1.9。

実施例15

乾燥した16 dm³ 反応器を窒素でフラッシュ洗浄し、そして、芳香族化合物が除かれておりそして100~120 °Cの沸点範囲を有している10 dm³ のガソリン留分を20 °Cで導入する。

【0091】容器の気体空間を次いで2 barのエチレンの圧入および放圧によってフラッシュ洗浄して窒素を除く。その際この操作を5回実施する。次いで、30 c

31

m^3 のメチルアルミノキサンのトルエン溶液 (= 45 mol の Al に相当する、凝固点降下法で測定した分子量 750 g/mol) を添加する。

【0092】反応器内容物を攪拌下に15分の間に 30°C に加熱しそして全体圧をエチレンの導入によって 250 回転/分の攪拌速度において 5 bar に調節する。これと平行して、 2.3 mg のメタロセンCを、 20 cm^3 のメタロセンのトルエン溶液に溶解しそして15分間放置することによって予備活性化する。次いでこの溶液

32

を反応器に導入しそして重合系を 70°C の温度にしそして適当に冷却することによって1時間の間、この温度を維持する。全体圧をエチレンを適当に供給することによってこの時間の間、 5 bar に維持する。

【0093】重合を 20 ml のイソプロパノールの添加によって中止しそしてポリマーを濾過しそして真空乾燥する。 1.3 kg のポリエチレンが得られる。

$\text{VN} = 542 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

フロントページの続き

(72)発明者 マルティン・アントベルク
ドイツ連邦共和国、ホーフハイム・アム・
タウヌス、ニーデルホッフハイメル・スト
ラーセ、43アー